

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80596

(P2002-80596A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-267157(P2000-267157)

(22) 出願日 平成12年9月4日(2000.9.4)

(71) 出願人 592218300

学校法人神奈川大学

神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番  
1号

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 西久保 忠臣

神奈川県藤沢市本藤沢三丁目6番8号

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド、その製造方法および硬化性樹脂組成物

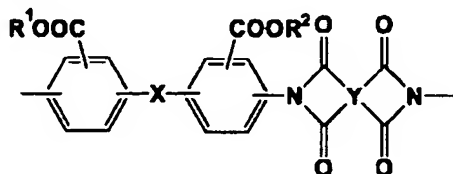
(57) 【要約】

【課題】 エポキシ基を含有する新規なポリイミド、その製造方法および硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリイミドは下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有する。その製造方法は、下記一般式(2)で表されるジアミン化合物を、塩基性化合物の存在下、テトラカルボン酸二無水物と反応させ、反応生成物をイミド化して得られるカルボキシル基含有ポリイミドを、グリシジル化合物と反応させる。硬化性樹脂組成物は、このポリイミドを含有する。

【化1】

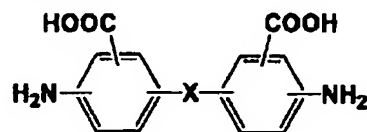
一般式(1)



(式中、Xは単結合または2価の基であり、R¹ および R² はグリシジル構造を有する基であり、Yは4価の有機基である。)

【化2】

一般式(2)



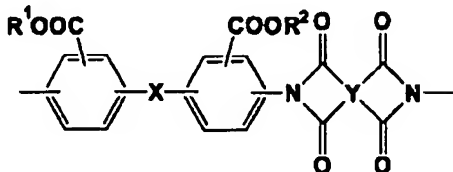
(式中、Xは単結合または2価の基である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有することを特徴とするポリイミド。

## 【化1】

## 一般式(1)

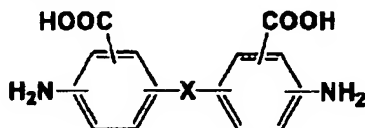


(式中、Xは単結合または2価の基であり、R¹ および R² は、各々、互いに同一でもよいグリシジル構造を有する基であり、Yは4価の有機基である。)

【請求項2】 下記一般式(2)で表されるジアミン化合物を、塩基性化合物の存在下、テトラカルボン酸二無水物と反応させ、反応生成物をイミド化してカルボキシル基含有ポリイミドを得、このカルボキシル基含有ポリイミドを、グリシジル構造を有する化合物と反応させることにより、請求項1に記載のポリイミドを得ることを特徴とするポリイミドの製造方法。

## 【化2】

## 一般式(2)



(式中、Xは単結合または2価の基である。)

【請求項3】 請求項1に記載のポリイミドを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリイミド、その製造方法および硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリイミドは、基本的に優れた耐熱性と高い強度を有するものであるため、電子材料や光学材料の分野において、絶縁膜、保護膜、封止材などの材料として好適に用いられており、液晶表示素子における液晶配向膜としても広く用いられている。これらの用途においては、通常、ポリイミドの前駆体である加熱により脱水閉環してポリイミドを生成するポリアミック酸または可溶性のポリイミドを適宜の溶剤に溶解させて硬化性樹脂組成物とし、これを基板などの基体の表面に塗布し乾燥させてポリイミドの膜体あるいは層状体が形成される。このため、形成される膜は、耐熱性および高い強度を有すると共に、基体の表面との密着性が高い特性を有することが要求される。

【0003】一方、感光性ポリイミドは、ポリマー自体が感光性を有することから、回路基板などのパターン

形成に利用する場合にエッチング工程が不要となる点で有利である。この理由により、感光性ポリイミドは、電子材料の分野を中心に機能性高分子材料として広く利用されている。現在、感光性ポリイミドとしては、感光性の基としてアクリロイル基、メタクリロイル基などのラジカル重合性基を導入したものが知られており、その多くは、側鎖に水酸基を有するポリイミドに、化学修飾により感光性基を導入したものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、エポキシ基を含有する新規なポリイミドを提供することを目的とする。本発明の他の目的は、化学修飾を行うことにより、上記のポリイミドを有利に製造することのできる方法を提供することにある。本発明の更に他の目的は、上記のポリイミドを含有してなる硬化性樹脂組成物を提供することにある。

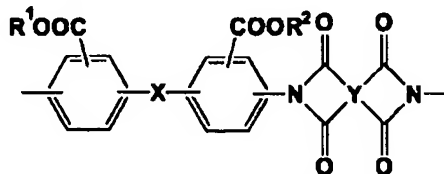
## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のポリイミドは、下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有することを特徴とする。

## 【0006】

## 【化3】

## 一般式(1)



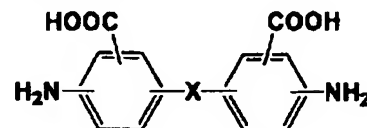
(式中、Xは単結合または2価の基であり、R¹ および R² は、各々、互いに同一でもよいグリシジル構造を有する基であり、Yは4価の有機基である。)

【0007】本発明のポリイミドの製造方法は、下記一般式(2)で表されるジアミン化合物を、塩基性化合物の存在下、テトラカルボン酸二無水物と反応させ、反応生成物をイミド化してカルボキシル基含有ポリイミドを得、このカルボキシル基含有ポリイミドを、グリシジル構造を有する化合物と反応させることにより、本発明のポリイミドを得ることを特徴とする。

## 【0008】

## 【化4】

## 一般式(2)



(式中、Xは単結合または2価の基である。)

【0009】本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明のポリイミドを含有することを特徴とする。

## 【0010】

【作用】本発明のポリイミドは、その側鎖にエポキシ基が高い密度で含有されているために反応性を有し、その結果、そのまま、または適宜の助剤の存在下に、熱や光（放射線を含む。）の作用によって架橋して硬化する。従って、基本骨格がポリイミド構造を有することによる有用な物性を有する膜体を、好適に形成することのできる硬化性樹脂組成物が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

<ポリイミド>本発明のポリイミドの繰返し構造単位を表す前記一般式（1）において、Xが2価の基である場合の当該Xとしては、 $-(CZ^1Z^2)_p-$ で表される基（ $Z^1$  および  $Z^2$  は、互いに同一または異なってもよく、各々、水素原子、アリール基、アルキル基またはハロゲン化アルキル基を示し、pは1～5の整数である。）、スルホニル基、スルフィド基、フルオレニレン基、並びに $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHC O-$ 、 $-COO-$ および $-OCO-$ で表される基などを挙げることができる。また、 $R^1$  および  $R^2$  に係るグリシジル構造を有する基の例としては、グリシジル基、メチルグリシジル基およびエチルグリシジル基などを挙げることができる。更に、Yの具体例としては、後述するテトラカルボン酸二無水物に由来する4価の脂肪族基、環状脂肪族基および芳香族基を挙げることができる。

【0012】本発明のポリイミドは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定したポリスチレン換算数平均分子量が、通常5,000～1,000,000、重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）が1.2～10.0である。

【0013】<ポリイミドの製造方法>本発明のポリイミドは、上記の一般式（2）で表される特定のジアミン化合物を、適宜の塩基性化合物の存在下においてテトラカルボン酸二無水物と反応させ、得られる反応生成物を例えばイミド化剤と反応させることによりイミド化してカルボキシル基含有ポリイミドとし、これを、グリシジル構造を有する化合物と反応させることにより、製造することができる。

【0014】特定のジアミン化合物の例としては、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジ-

3',4'-ジカルボキシフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシベンゾフェノン、2,2-ビス（4-アミノ-3-カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2,7-ジアミノ-2,4-ジカルボキシフルオレン、2,4-ジアミノ-2,7-ジカルボキシフルオレンおよび9,9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレンなどを挙げることができる。

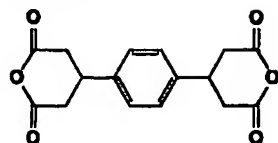
【0015】上記の特定のジアミン化合物は、予め、適宜の塩基性化合物と反応させることにより、当該ジアミン化合物のカルボキシル基を塩基性化合物でブロックしておくことが好ましい。この塩基性化合物の例としては、トリエチルアミン、テトラブチルアミン、テトラヘキシルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデカ-7-エン、ピリジンなどを挙げることができる。これらのうち、反応促進作用の強いものとして、特に1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデカ-7-エンが好ましい。この塩基性化合物の使用量は、ジアミン化合物に対して、通常1～10当量、好ましくは1～5当量である。

【0016】上記の特定のジアミン化合物と反応されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-（テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル）-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-（テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル）-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-（テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル）-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、5-（2,5-ジオキソテトラヒドロフラニル）-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物である下記の化合物（1）～（4）；

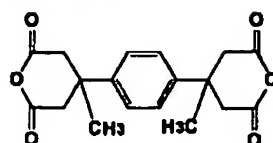
【0017】

【化5】

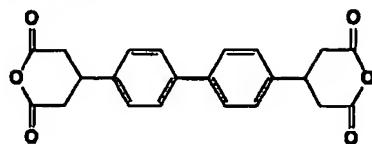
化合物 (1)



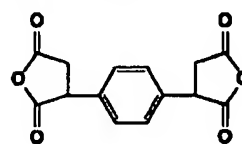
化合物 (2)



化合物 (3)



化合物 (4)



【0018】ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。テトラカルボン酸二無水物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

【0019】本発明のポリイミドは、ジアミン化合物として、上記の一般式(2)で表される特定のジアミン化合物の他に、カルボキシル基を有しない他のジアミン化合物を併用した共重合体とすることもできる。当該他のジアミン化合物は、特定のジアミン化合物を含めた全ジアミン化合物において、99質量%以下の量で用いることが好ましい。

【0020】当該他のジアミン化合物の例を下記に掲げるが、これらのジアミン化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0021】〔他のジアミン化合物の例〕

(1) p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミ

ン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3'-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3'-トリメチルインダン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 2'-ビス[4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4'-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 4-ビス(4'-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4'-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3'-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9'-ビス(4'-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2, 7-ジアミノフルオレン、9, 9'-ビス(4'-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4'-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ビス[(4'-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；

【0022】(2) 1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、

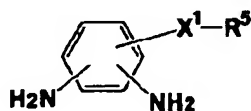
ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4'-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]ーウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族および脂環式ジアミン；

【0023】(3) 2, 3-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、5, 6-ジアミノ-2, 3-ジシアノピラジン、5, 6-ジアミノ-2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2, 4-ジアミノ-6-ジメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、2, 4-ジアミノ-6-イソプロポキシ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メトキシ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、4, 6-ジアミノ-2-ビニル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-5-フェニルチアゾール、2, 6-ジアミノプリン、5, 6-ジアミノ-1, 3-ジメチルウラシル、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、6, 9-ジアミノ-2-エトキシアクリジンラクテート、3, 8-ジアミノ-6-フェニルフェナントリジン、1, 4-ジアミノピペラジン、3, 6-ジアミノアクリジン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルアミン、並びに下記一般式(3)および一般式(4)で表される化合物などの、分子内に2つの1級アミノ基および該1級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン；

【0024】

【化6】

### 一般式(3)



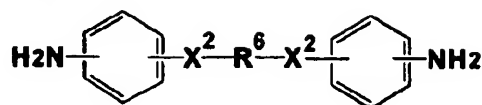
(式中、R<sup>5</sup> は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する1価の有機基を示し、X<sup>1</sup> は2価の有機基を示す。)

機基を示す。)

【0025】

【化7】

### 一般式(4)

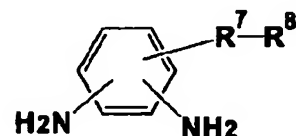


(式中、R<sup>6</sup> は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する2価の有機基を示し、X<sup>2</sup> は2価の有機基を示し、2つのX<sup>2</sup> は互いに同一でも異なってもよい。)

【0026】(4) 下記一般式(5)で表されるモノ置換フェニレンジアミン類；

【化8】

### 一般式(5)

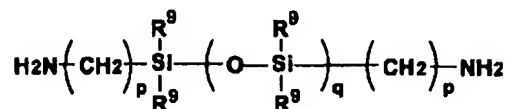


(式中、R<sup>7</sup> は、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-および-CO-から選ばれる2価の有機基を示し、R<sup>8</sup> は、ステロイド骨格、トリフルオロメチル基およびフルオロ基から選ばれる基を有する1価の有機基または炭素数6~30のアルキル基を示す。)

【0027】(5) 下記一般式(6)で表されるジアミノオルガノシロキサン；

【化9】

### 一般式(6)

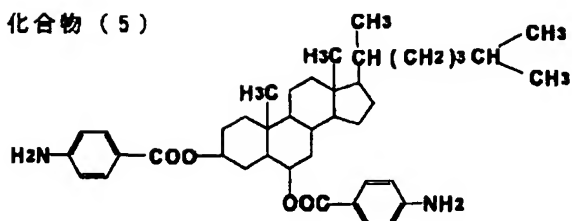


(式中、R<sup>9</sup> は炭素数1~12の炭化水素基を示し、複数存在するR<sup>9</sup> は、それぞれ同一でも異なってもよく、pは1~3の整数であり、qは1~20の整数である。)

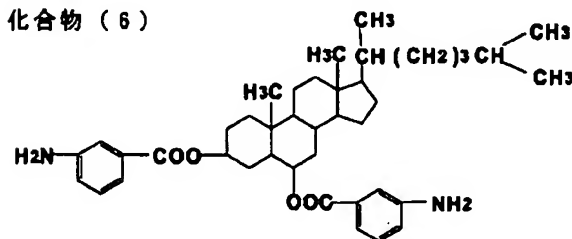
【0028】(6) 下記の化合物(5)~(9)；

【化10】

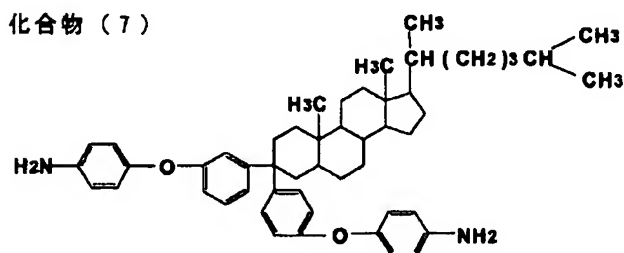
化合物 (5)



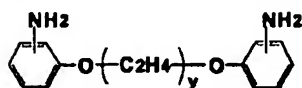
化合物 (6)



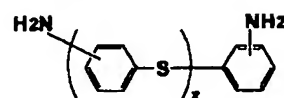
化合物 (7)



化合物 (8)



化合物 (9)



(式中、 $y$ は2～12の整数であり、 $z$ は1～5の整数である。)

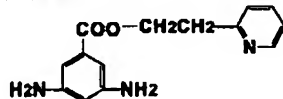
【0029】上記の一般式(3)で表される化合物の好ましい例としては例えば下記の化合物(10)を、上記の一般式(4)で表される化合物の好ましい例としては

例えば下記の化合物(11)を、また上記一般式(5)で表される化合物の好ましい例としては例えば下記の化合物(12)～(17)を挙げることができる。

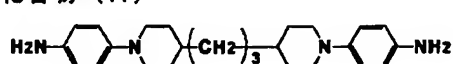
【0030】

【化11】

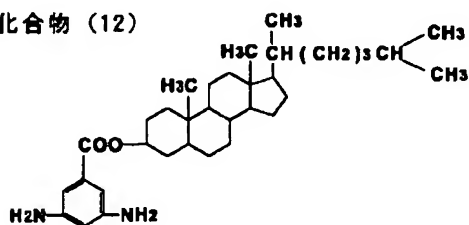
化合物 (10)



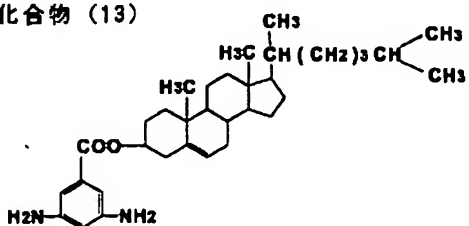
化合物 (11)



化合物 (12)



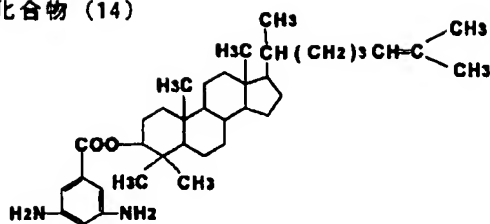
化合物 (13)



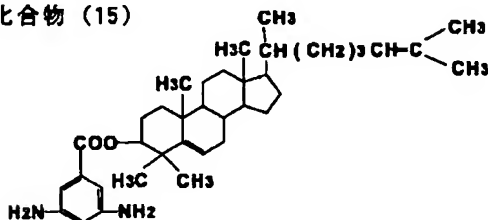
【0031】

【化12】

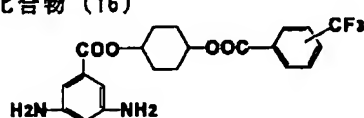
化合物 (14)



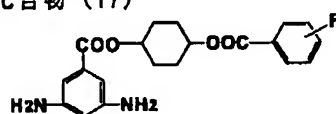
化合物 (15)



化合物 (16)



化合物 (17)



【0032】特定のジアミン化合物を含む全ジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物との反応における両者の割合は、アミノ基1当量に対してテトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2～2当量となる割合であることが好ましく、より好ましくは0.3～1.2当量となる割合である。

【0033】特定のジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物との反応は、有機溶媒中で行われる。ここに、有機溶媒としては、各反応用化合物および生成するポリイミドを溶解し得るものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量は、通常、テトラカルボン酸二無水物および全ジアミン化合物の総量が、反応溶液の全量に対して0.1～30質量%になる量であることが好ましい。

【0034】本発明において、特定のジアミン化合物を含有するジアミン化合物と、塩基性化合物およびテトラカルボン酸二無水物との反応は、通常、15～30℃で行われる。また、テトラカルボン酸二無水物を添加した後は、通常、10～48時間反応させることが好ましい。

【0035】特定のジアミン化合物と、テトラカルボン

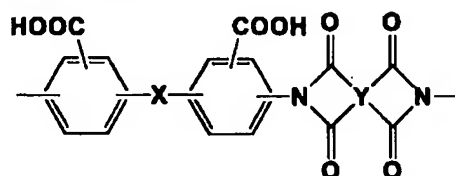
酸二無水物との反応が終了した後、得られる反応生成物は、例えばイミド化剤を添加することにより、イミド化が行われる。ここに使用することのできるイミド化剤の例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物、ピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの三級アミン、これらの組合せ、その他を挙げることができる。イミド化をイミド化剤によって行う場合の反応は、前記の有機溶媒中で行うことができ、その反応温度は、通常、0～180℃、好ましくは60～150℃である。イミド化剤の使用量は、生成するポリイミドの繰返し単位1モルに対して数ミリモル～数モルとすることが好ましい。

【0036】また、イミド化は加熱によって行うこともでき、この場合の反応温度は、通常60～300℃、好ましくは100～250℃である。

【0037】上記の方法で製造されるポリイミドは、下記一般式(1A)で表される繰返し単位を有するカルボキシル基含有ポリイミドである。

【化13】

一般式(1A)



(式中、XおよびYは一般式(1)に同じ。)

【0038】本発明では、上記のカルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基にグリシジル構造を有する化合物(以下「グリシジル化合物」という。)を反応させることにより、目的とする本発明のポリイミドが製造される。

【0039】グリシジル化合物の例としては、グリシジルトシレート、メチルグリシジルメチルトシレートおよびエチルグリシジルメチルトシレートなどを挙げることができる。グリシジル化合物の使用量および反応時間は、特定のジアミン化合物に由来するカルボキシル基を化学修飾するべき程度によって選択される。例えば、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基の100%を化学修飾する場合には、グリシジル化合物を、カルボキシル基の1～1.5倍モルとなる量で使用し、反応温度は50～90℃程度、反応時間は24～48時間程度とすることが好ましい。

【0040】グリシジル化合物におけるグリシジル構造を有する基で化学修飾されることにより、カルボキシル基含有ポリイミドは、上記の一般式(1)で表される構造を有するポリイミドに変換される。カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基の化学修飾率が100%未満である場合には、得られるポリイミドは、一般式(1)で表される繰返し構造単位と、一般式(1A)で表される繰返し構造単位の両方が混在した状態で有

するものとなる。また、一般式(1A)で表される繰り返し構造単位に対して、グリシジル構造を有する基以外の基によって更に化学修飾することも可能である。

【0041】＜硬化性樹脂組成物＞本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明のポリイミドが、通常、適宜の有機溶媒に溶解または分散された状態で含有されて構成されるものであり、熱硬化性または光硬化性の組成物とされる。熱硬化性の樹脂組成物は、例えば絶縁膜材料、保護膜材料、封止材、液晶配向剤などとして用いられる。特に、絶縁膜材料または保護膜材料として用いられる場合は、得られる塗膜の耐熱性が高く、硬化による膜収縮の程度が小さく、クラックなどが生じにくく、しかも基体の表面に対する密着性に優れるために好適であり、また、液晶配向剤として用いられる場合は、得られる塗膜の膜強度が大きくラビング耐性に優れ、基板との密着性に優れるので好適である。一方、光硬化性の樹脂組成物は、ネグレジスト形成材料として用いることができ、光硬化性の層間絶縁膜、スペーサーなどの形成に好適に用いられる。なお、光硬化性樹脂組成物は、光照射の後に例えば100℃～200℃の温度で加熱を行うことにより、硬化性を高めることができる。

【0042】本発明の硬化性樹脂組成物を調製する際の温度は、通常、0℃～200℃、好ましくは20℃～60℃である。本発明の硬化性樹脂組成物を構成する有機溶媒としては、本発明のポリイミドの合成反応に用いられるものとして例示した溶媒を挙げることができ、その他の貧溶媒も適宜選択して併用することもできる。本発明の硬化性樹脂組成物における固形分濃度は、用途、粘性、揮発性などを考慮して適宜選択されあるいは調整されるが、好ましくは1～30質量%の範囲とされる。

【0043】本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明のポリイミドの他に、ポリアミック酸および／またはその他のポリイミドを含有するものであってもよい。ポリアミック酸および／またはその他のポリイミドは、例えば、上述したテトラカルボン酸二無水物と、上述したカルボキシル基を有しない他のジアミン化合物とを反応させ、必要に応じてイミド化させることにより、得ることができる。特に、熱硬化性の液晶配向剤として用いられる樹脂組成物を得る場合には、本発明のポリイミドとポリアミック酸とを混合して用いることが好ましい。ポリアミック酸を混合してなる組成物によれば、グリシジル基と、ポリアミック酸のカルボキシル基との反応により、ポリイミドとポリアミック酸との間の架橋反応による接着が生ずるため、硬度の高い塗膜が得られる。従って、当該組成物より得られる液晶配向膜は、ラビングに対する耐性が飛躍的に改善されたものとなり、ラビング作業に起因して発生するダストが低減することにより、良好な電気的特性（残像特性）が得られるものとなる。

【0044】また、本発明の硬化性樹脂組成物には、硬化速度の向上、その他の目的で、光酸発生剤、熱酸発生

剤、光塩基発生剤および熱塩基発生剤などを添加することができる。また、硬化剤として多官能性カルボン酸や酸無水物、活性エステル化合物類、金属ハロゲン化物などを添加することもできる。更に、本発明の硬化性樹脂組成物には、基体または基板の表面に対する接着性を一層向上させる観点から、官能性シラン含有化合物およびエポキシ基含有化合物などが含有されていてもよい。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0046】＜実施例1＞

(1) カルボキシル基含有ポリイミドの合成

ナスフラスコに、特定のジアミン化合物である4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン0.1431g(0.5ミリモル)と、有機溶剤であるN, N-ジメチルアセトアミド1mlとを入れ、これに、塩基性化合物であるトリエチルアミン0.138ml(1ミリモル)を加えて室温で約10分間攪拌した。その後、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物0.222g(0.5ミリモル)を加え、室温で24時間攪拌した。次いで、イミド化剤として無水酢酸0.94ミリモルおよびピリジン0.24ミリモルを添加して、室温で3時間攪拌し、反応させた。反応終了後、反応溶液を塩酸酸性メタノールに注ぎ、汙過した後、24時間減圧乾燥を行い、カルボキシル基含有ポリイミド0.29gを得た。収率は84%であった。

【0047】(2) グリシジル化合物による化学修飾  
一口ナスフラスコに、上記(1)で得られたカルボキシル基含有ポリイミドの0.144g(0.2ミリモル)と、塩基性化合物である1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデカ-7-エン0.067g(0.44ミリモル)とを、有機溶剤のN, N-ジメチルアセトアミド1.5mlと共に入れ、室温で3時間攪拌した。そして、内容物が均一系になった後、グリシジル化合物であるグリシジルトシレート0.137g(0.6ミリモル)を添加し、50℃で24時間反応させた。反応終了後、得られた反応溶液を、水とメタノールとを容量で1:1の割合で混合した混合溶媒中に注ぎ、粉末状の固体を得た。その後、良溶媒としてテトラヒドロフランを、貧溶媒としてメタノールを用いて、合計2回の再沈殿精製を行った。このようにして得られた固体について、その<sup>1</sup>H-NMRを測定したところ、上記のカルボキシル基含有ポリイミドにおけるカルボキシル基の100%がグリシジル化されたポリイミドであることが確認された。図1および図2は、得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルおよび<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【0048】＜実施例2＞



## (1) カルボキシル基含有ポリイミドの合成

ナスフラスコに、特定のジアミン化合物である4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシフェニルメタン0.1431g (0.5ミリモル)と、有機溶剤であるN, N-ジメチルアセトアミド1mlとを入れ、これに、塩基性化合物であるトリエチルアミン0.138ml (1ミリモル)を加えて室温で約10分間攪拌した。その後、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物0.155g (0.5ミリモル)を加え、室温で24時間攪拌した。次いで、イミド化剤として無水酢酸0.94ミリモルおよびピリジン0.24ミリモルを添加して、室温で3時間攪拌し、反応させた。反応終了後、反応溶液を塩酸酸性メタノールに注ぎ、濾過した後、24時間減圧乾燥を行い、カルボキシル基含有ポリイミド0.25gを得た。収率は85%であった。

【0049】(2) グリシジル化合物による化学修飾  
一口ナスフラスコに、上記(1)で得られたカルボキシル基含有ポリイミドの0.119g (0.2ミリモル)と、塩基性化合物である1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン0.067g (0.44ミリモル)とを、有機溶剤のN, N-ジメチルアセトアミド1.5mlと共に入れ、室温で3時間攪拌した。そして、内容物が均一系になった後、グリシジル化合物であるグリシジルトシレート0.137g (0.6ミリモル)を添加し、50℃で24時間反応させた。反応終了後、得られた反応溶液を、水とメタノールとを容量で1:1の割合で混合した混合溶媒中に注ぎ、粉末状の固体を得た。その後、良溶媒としてテトラヒドロフランを、貧溶媒としてメタノールを用いて、合計2回の再沈殿精製を行った。このようにして得られた固体について、その<sup>1</sup>H-NMRを測定したところ、上記のカルボキシル基含有ポリイミドにおけるカルボキシル基の100%がグリシジル化されたポリイミドであることが確認された。図3および図4は、得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルおよび<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

## 【0050】&lt;実施例3&gt;

## (1) カルボキシル基含有ポリイミドの合成

ナスフラスコに、特定のジアミン化合物である4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシフェニルメタン0.1431g (0.5ミリモル)と、有機溶剤であるN, N-ジメチルアセトアミド1mlとを入れ、これに、塩基性化合物であるトリエチルアミン0.138ml (1ミリモル)を加えて室温で約10分間攪拌した。その後、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物0.161g (0.5ミリモル)を加え、室温で24時間攪拌した。次いで、イミド化剤として無水酢酸0.94ミリモルおよびピリジン0.24ミリモルを添加して、室温で3時間攪拌し、反応させた。反応終了後、反応溶液を塩酸酸性メタノールに注ぎ、濾

過した後、24時間減圧乾燥を行い、カルボキシル基含有ポリイミド0.26gを得た。収率は84%であった。

【0051】(2) グリシジル化合物による化学修飾  
一口ナスフラスコに、上記(1)で得られたカルボキシル基含有ポリイミドの0.122g (0.2ミリモル)と、塩基性化合物である1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン0.067g (0.44ミリモル)とを、有機溶剤のN, N-ジメチルアセトアミド1.5mlと共に入れ、室温で3時間攪拌した。そして、内容物が均一系になった後、グリシジル化合物であるグリシジルトシレート0.137g (0.6ミリモル)を添加し、50℃で24時間反応させた。反応終了後、得られた反応溶液を、水とメタノールとを容量で1:1の割合で混合した混合溶媒中に注ぎ、粉末状の固体を得た。その後、良溶媒としてテトラヒドロフランを、貧溶媒としてメタノールを用いて、合計2回の再沈殿精製を行った。このようにして得られた固体について、その<sup>1</sup>H-NMRを測定したところ、上記のカルボキシル基含有ポリイミドにおけるカルボキシル基の100%がグリシジル化されたポリイミドであることが確認された。図5および図6は、得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルおよび<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

## 【0052】&lt;実施例4&gt;

## (1) カルボキシル基含有ポリイミドの合成

ナスフラスコに、特定のジアミン化合物である4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシフェニルメタン0.1431g (0.5ミリモル)と、有機溶剤であるN, N-ジメチルアセトアミド1mlとを入れ、これに、塩基性化合物であるトリエチルアミン0.138ml (1ミリモル)を加えて室温で約10分間攪拌した。その後、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物0.147g (0.5ミリモル)を加え、室温で24時間攪拌した。次いで、イミド化剤として無水酢酸0.94ミリモルおよびピリジン0.24ミリモルを添加して、室温で3時間攪拌し、反応させた。反応終了後、反応溶液を塩酸酸性メタノールに注ぎ、濾過した後、24時間減圧乾燥を行い、カルボキシル基含有ポリイミド0.24gを得た。収率は84%であった。

【0053】(2) グリシジル化合物による化学修飾  
一口ナスフラスコに、上記(1)で得られたカルボキシル基含有ポリイミドの0.116g (0.2ミリモル)と、塩基性化合物である1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン0.067g (0.44ミリモル)とを、有機溶剤のN, N-ジメチルアセトアミド1.5mlと共に入れ、室温で3時間攪拌した。そして、内容物が均一系になった後、グリシジル化合物であるグリシジルトシレート0.137g (0.6ミリモル)を添加し、50℃で24時間反応させた。反応終了

後、得られた反応溶液を、水とメタノールとを容量で1:1の割合で混合した混合溶媒中に注ぎ、粉末状の固体を得た。その後、良溶媒としてテトラヒドロフランを、貧溶媒としてメタノールを用いて、合計2回の再沈殿精製を行った。このようにして得られた固体について、その<sup>1</sup>H-NMRを測定したところ、上記のカルボキシル基含有ポリイミドにおけるカルボキシル基の100%がグリシジル化されたポリイミドであることが確認された。図7および図8は、得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトルおよび<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【0054】<実施例5>実施例1~4で得られた本発明のポリイミドを有機溶剤のN-メチル-2-ピロリドンに溶解して固形分濃度4質量%の溶液を得、この溶液を孔径が1μmのフィルターで濾過して、本発明の硬化性樹脂組成物を調製した。得られた硬化性樹脂組成物を、スピンコーターを用いて酸化インジウム-酸化スズ膜(ITO膜)からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面に塗布し、230℃のホットプレート上で20分間乾燥加熱したところ、膜厚が0.05μmの硬化被膜が形成された。そして、当該硬化被膜について基盤目剥離試験を行ったところ、すべての硬化性樹脂組成物から得られた硬化被膜において、剥離は全く認められず、優れた密着性を有するものであることが確認された。

【0055】

【発明の効果】本発明のポリイミドは、その側鎖にエポキシ基を高い密度で含有するために反応性を有し、そのまま、または適宜の助剤の存在下に、熱や光の作用によって架橋して硬化する。従って、基本骨格がポリイミ

ド構造を有することによる有用な物性を有する膜体を、好適に形成することのできる硬化性樹脂組成物が提供される。また、本発明のポリイミドの製造方法によれば、上記のポリイミドを有利に製造することができる。更に、本発明の硬化性樹脂組成物によれば、熱硬化性型あるいは光硬化性型とすることができ、基本的に優れた耐熱性と高い強度を有すると共に、基体または基板との密着性に優れた塗膜を形成することができる。従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、熱硬化性の絶縁膜材料、保護膜材料、封止材、液晶配向剤、光硬化性の層間絶縁膜、スペーサーなどの用途に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトル図である。

【図2】本発明の実施例1で得られたポリイミドの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル図である。

【図3】本発明の実施例2で得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトル図である。

【図4】本発明の実施例2で得られたポリイミドの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル図である。

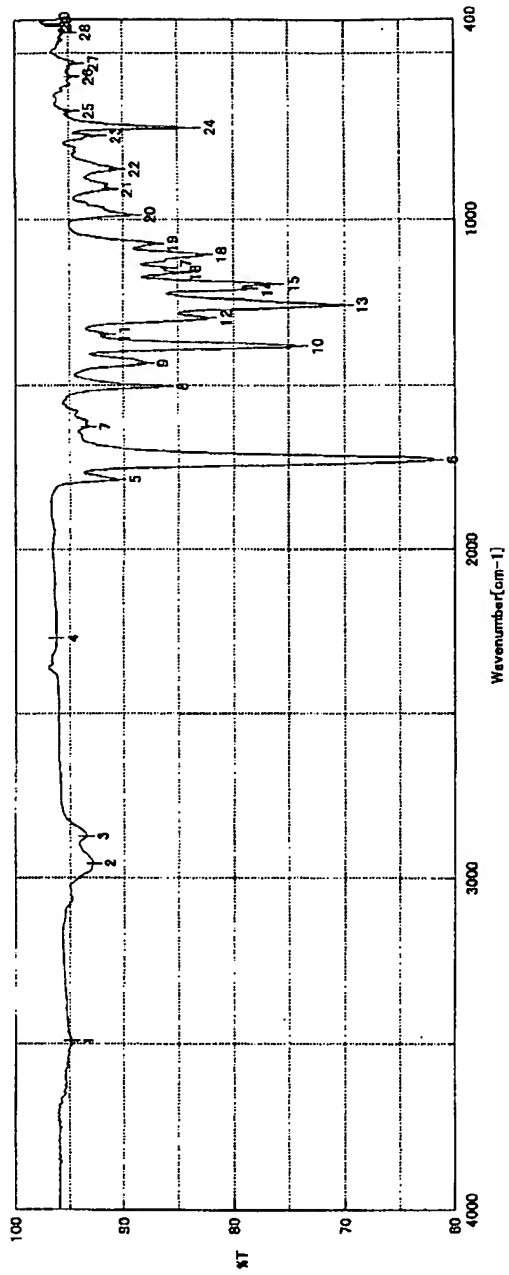
【図5】本発明の実施例3で得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトル図である。

【図6】本発明の実施例3で得られたポリイミドの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル図である。

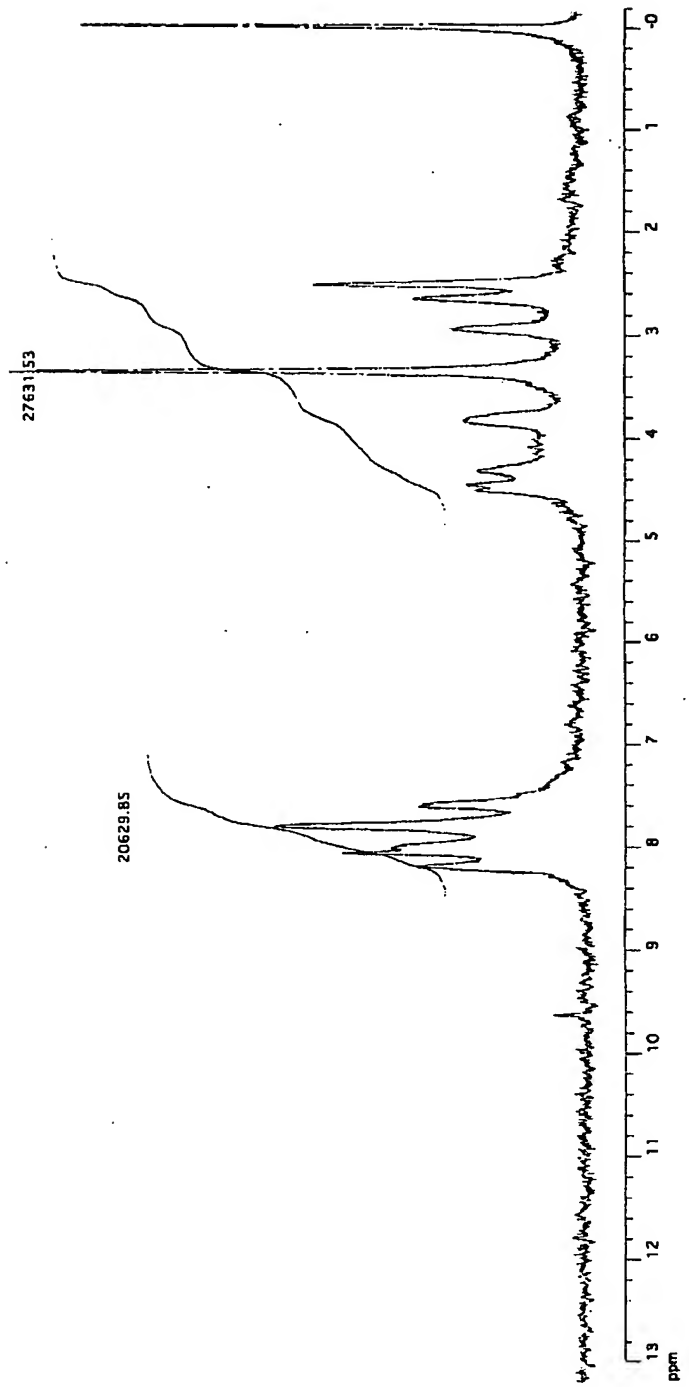
【図7】本発明の実施例4で得られたポリイミドの赤外線吸収スペクトル図である。

【図8】本発明の実施例4で得られたポリイミドの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル図である。

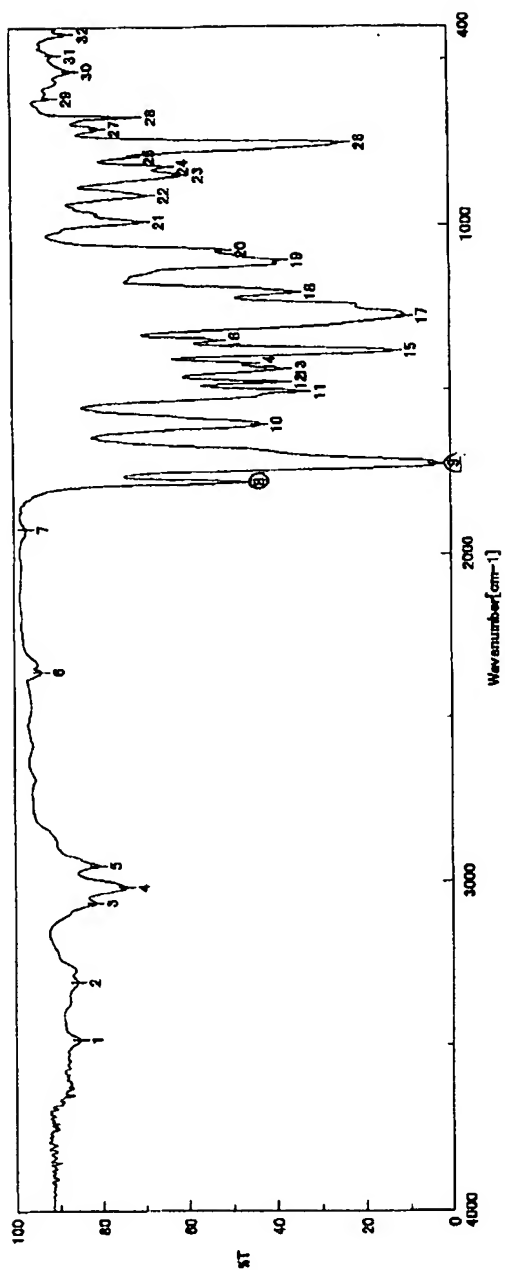
【図1】



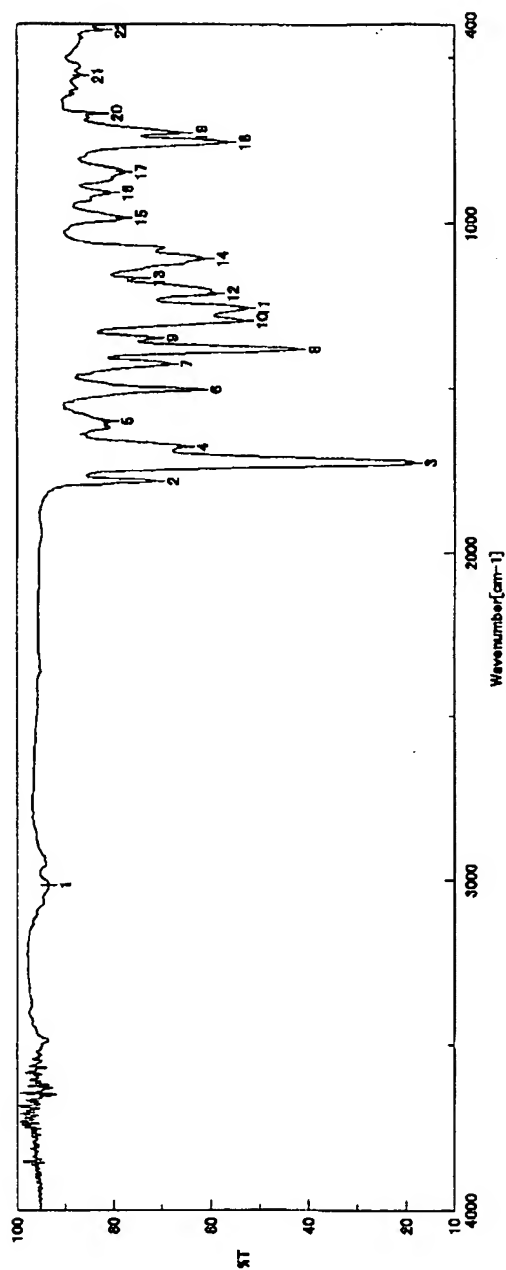
【図2】



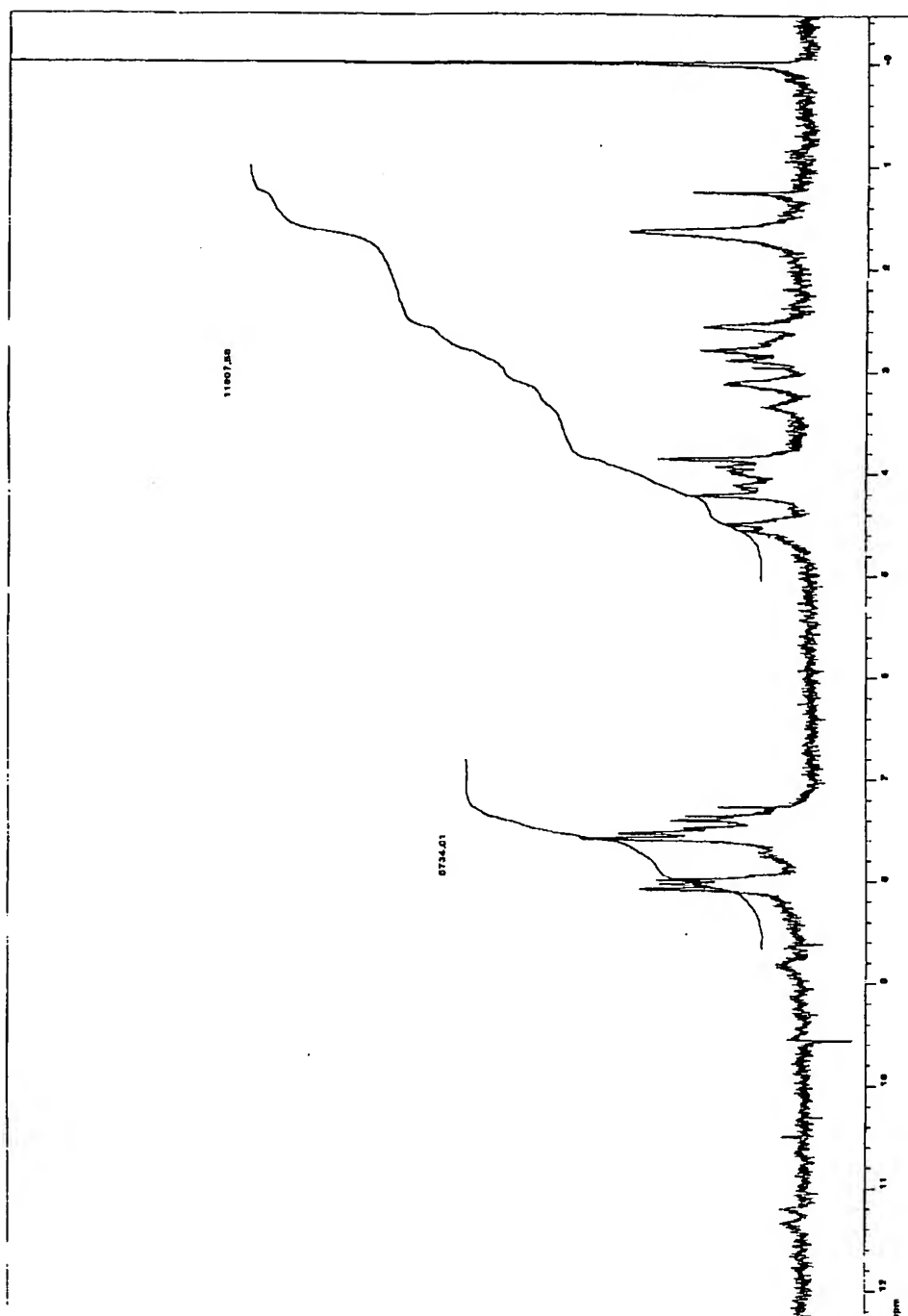
【図3】



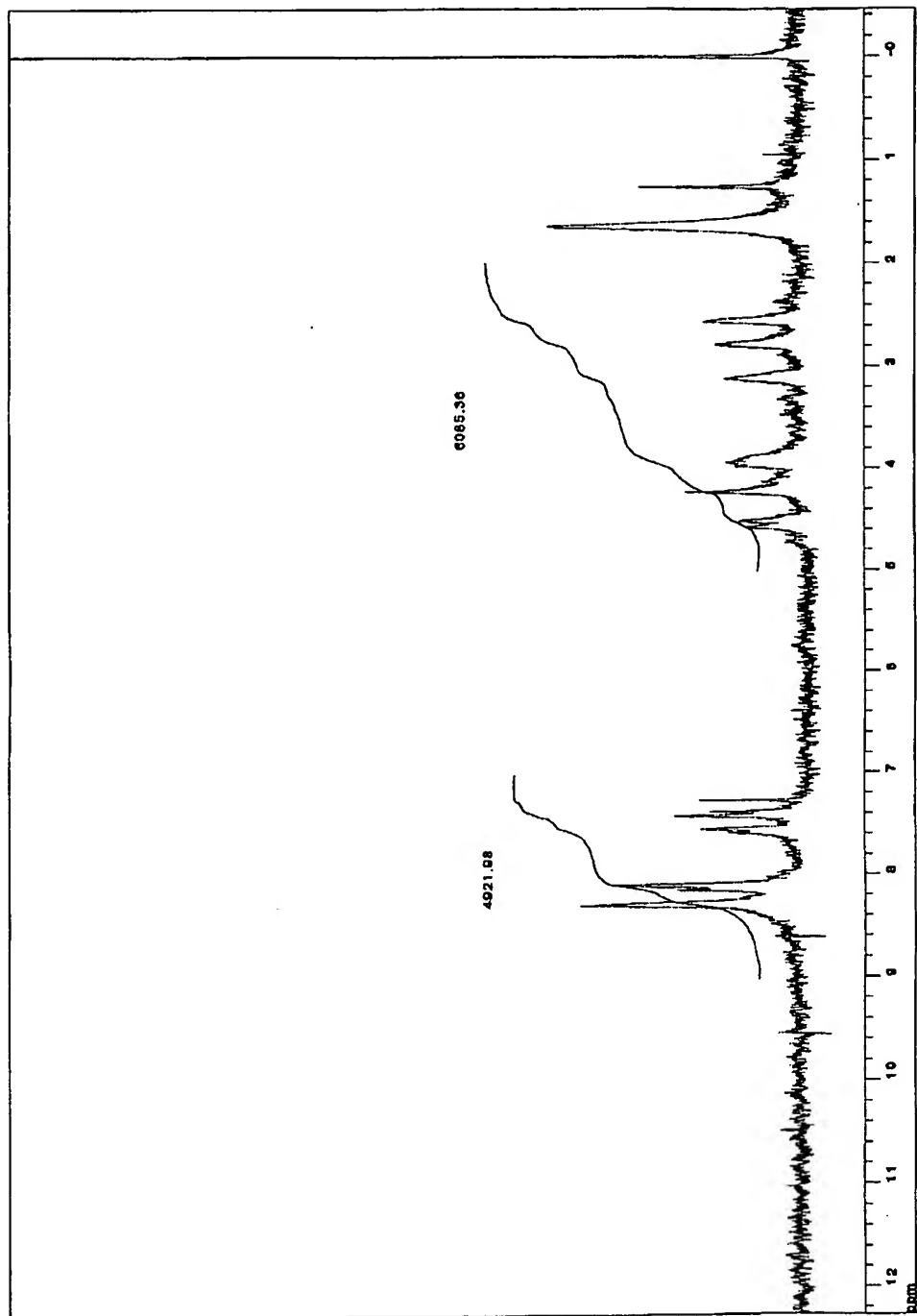
【図5】



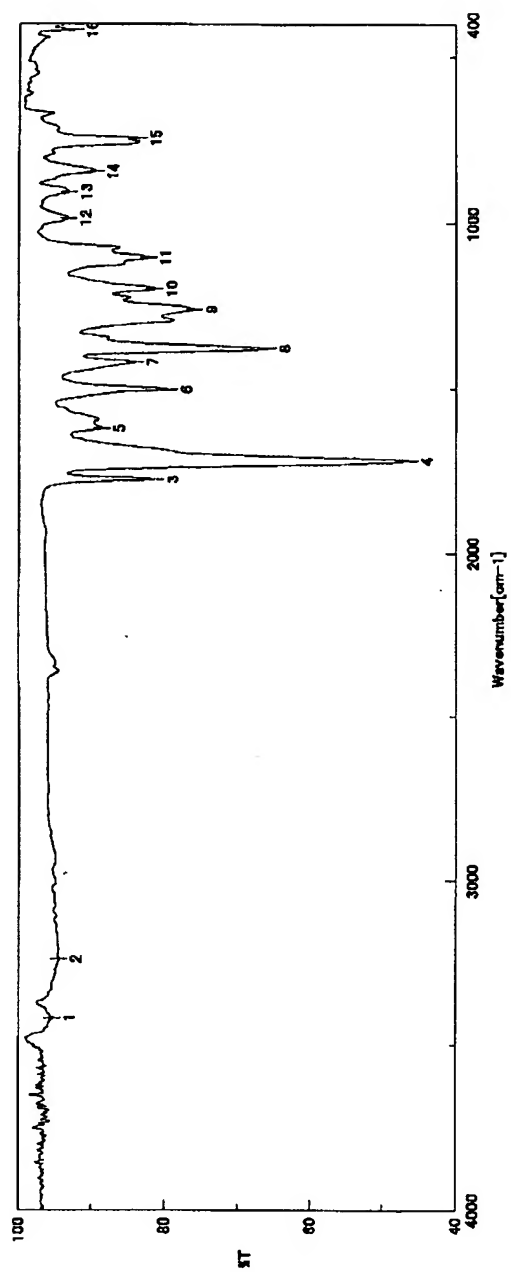
【図4】



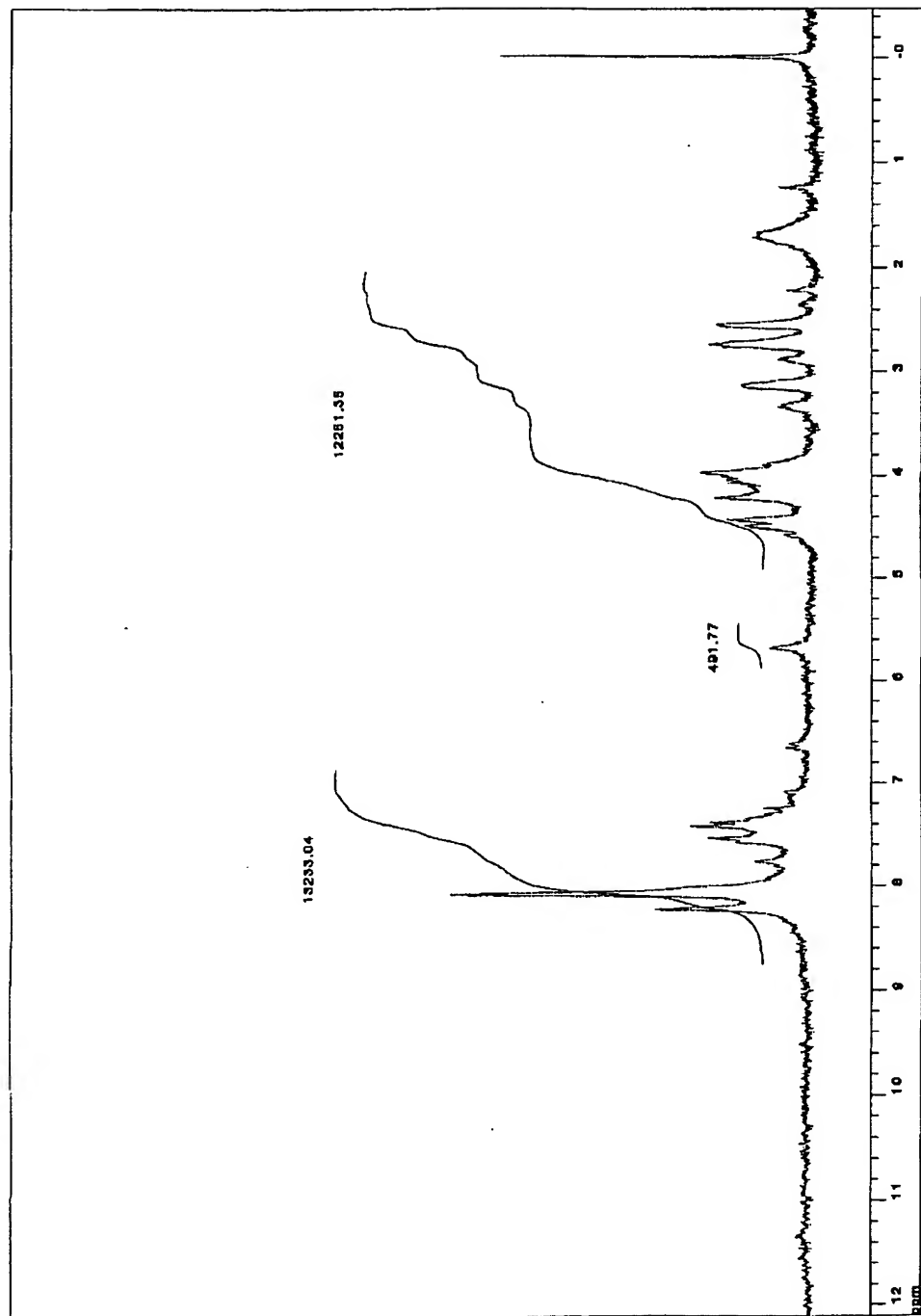
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 亀山 敦  
神奈川県横浜市神奈川区西神奈川一丁目10  
番3号 クリオ東神奈川壱番館705号

(72)発明者 西村 功  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内



(72)発明者 保田 慶友

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J043 PA02 PC015 PC016 PC065  
PC066 PC075 PC076 PC085  
PC086 PC095 PC096 PC115  
PC116 PC145 PC165 PC166  
QB26 QB31 RA35 SA06 SA54  
SA65 SA85 SB01 TA14 TA22  
TB01 UA032 UA041 UA042  
UA061 UA081 UA082 UA121  
UA122 UA131 UA132 UA262  
UA361 UA381 UA391 UA621  
UB011 UB012 UB022 UB122  
UB152 UB282 UB302 UB312  
UB382 VA021 VA022 VA041  
VA042 VA061 VA062 VA081  
VA082 VA101 VA102 ZA06  
ZA12 ZA31 ZB11 ZB23 ZB47  
ZB50